EP'04/13006

1.7. 11. 2004

REC'D 3.0 NOV 2004

WIPO PCT

FA 1210933

ANION OUT RABDIST KARBONIO BER (OXA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

October 12, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/528,472 FILING DATE: December 11, 2003

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

By Authority of the

COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

Certifying Officer

. Under the Paperwork Reduction Act	of 1995, no persons	are required to	respond to a coll	atent and Tradema	ark Office; L in unless it	J.S. DEPAR disolavs a v	31/2002, OMI TMENT OF C	A
PROVIS This is a request for fill	IONAL AF	IONAL AP	PLICATION	PATENT	COVE T under	R SH	<i>EET</i> 1.53 (c).	
		IN	VENTOR(S)			<u> </u>		
Given Name (first and midd	ile [if any])	Family N	lame or Surnar	ne (City	and eith	Residen	ice r Foreign C	ountry)
Sabine			HITZEL			mstadt, G		
Silke		н	IORNUNG			dermark, (•	
•				l				
Additional inventors are bei	ng named on th	e <u>2</u> separate	ly numbered s	heets attached	hereto			
				haracters max		•		
	VERWENDU	ING VON SI	ELBSTBRAEU	NERSUBSTAN	IZEN			2
Direct all correspondence to:	. С	ORRESPO	NDENCE AD	DRESS				.s. 147
			— <u> </u>					⊃8 重
Customer Number		<u> </u>						ಿಗೆ ≣
	ype Customer N	umber here					,	1800 1
Firm or							•	-
Individual Name								
Address								
Address				 				
City			State			ZIP		
Country	ļ		Telephone	L		Fax		
	ENCLOSED	APPLICATI	ON PARTS (ci	heck all that ap	oply)			
Specification Number	er of Pages	44		CD(s), Nu	ımber			
Drawing(s) Number	of Sheets			Other (spe	ecify)		•	
Application Data She	eet. See 37 CF	R 1.76			, , _			
METHOD OF PAYMENT OF FI	LING FEES FO	R THIS PRO	OVISIONAL AP	PLICATION FO	OR PATE	NT (chec	(one)	
Applicant daims small e						(
A check or money order								
A Chicar of Money Graen	i is enclosed (o cover are	illing lees				FILING AMOUN	
The Commissioner is h	ereby authoriz	ed to char	ae filina			_	ANIOUN	1 (*)
fees or credit any overp	ayment to De	posit Accor	unt Number:					60.00
Payment by credit card	. Form PTO-20	038 is attac	ched.					
The invention was made by the United States Government	an agency of	the United	States Gover	nment or und	er a con	tract with	an agen	cy of
⊠ No.								
Yes, the name of the U.S. G	overnment age	ncy and the	Government co	intract number	are:	_·		
Respectfully submitted,	//			Date F	12/11/20	003	¬·———	
SIGNATURE	-5		— REG	ISTRATION N		27,979		
TYPED or PRINTED NAME	Antiony J. Z.	elano	(if ap	propriate)	<u></u>			
TELEPHONE 703-243-63	33		Dock ——	et Number:	ME	ERCK-282	23V1	

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

This collection of information is required by 37 CFR 1.51. The information is used by the public to file (and by the PTO to process) a provisional application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 8 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the complete provisional application to the PTO. Time will vary depending upon the individual case, Any comments on the amount of time you require to complete this form entire requires for reducing this burder, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Mail Stop Provisional Application, Commissioner of Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

Additional Page

PTO/SB/16 (8-00)

Approved for use Brough 10/31/2002, OMB 0551-0032

Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

O Coppose of a control number						
	Docket Number	MERCK-2823 V1	Type a plus sign (+) inside this box	+		
INVENTOR(S)/APPLICANT(S)						
		(0)				
Given Name (first and middle [if any])	Family or Surname	(City and eithe	Residence r State or Foreign Country	'n		
François .	MARCHIO		sdale, NY, USA			
Ralf	ROSSKOPF		nster, Germany			
Hans Juergen	DRILLER		Umstadt, Germany			
Frank	PFLUECKER		nstadt, Germany			
Herwig	BUCHHOLZ	Fran	kfurt, Germany			
		•				
			•			
				-		
	1					

Number <u>2</u> of <u>2</u>

WARNING: Information on this form may become public. Credit card information should not be included on this form. Provide credit card information and authorization on PTO-2038.

Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung 64271 Darmstadt

Verwendung von Selbstbräunersubstanzen

Druckdatum: 2003-12-11 Speicherdatum: 2003-12-11

.0

.5

20

!5

10

15

102/242 + 103/128 Ho

- 1 -

Verwendung von Selbstbräunersubstanzen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung von Selbstbräunersubstanzen zur Auftragung auf die menschliche Haut, entsprechende Verfahren zur Auftragung auf die menschliche Haut und eine kosmetische Formulierung, die sich zu dem genannten Zweck eignet.

Insbesondere in Regionen in denen helle Hauttypen vorherrschen wird die Bräunung der menschlichen Haut als Zeichen von wohlbefinden und Gesundheit angesehen.

Die natürliche Bräunung durch die im Sonnenlicht enthaltene UV-Strahlung birgt jedoch auch Risiken, wie vorzeitige Hautalterung oder auch ein erhöhtes Risiko an Hautkrebs zu erkranken.

Um diese Risiko zu reduzieren, werden zum einen UV-Filter-Zubereitungen angeboten, die schädigende Anteile der UV-Strahlung filtern sollen.

Im Gegensatz dazu werden auch sogenannte "Pre-Tan- Produkte" oder "Tan-Promoter" angeboten, die vor der Sonnenbestrahlung aufgetragen werden müssen. In der Sonne tritt dann eine Vergilbung dieser Zubereitungen ein, die zu einer leichten Braungelb-Färbung der Oberhaut führen soll, welche die "Sonnenbräune" zusätzlich verstärkt und so die Zeit verkürt, die der Körper der Sonne ausgesetzt werden muss.

Eine weitere, von UV-Licht völlig unabhängige Art der künstlichen Bräunung kann durch die Hormone herbeigeführt werden, die im Körper auch infolge (natürlicher) UV-Bestrahlung üblicherweise freigesetzt werden und die Melanozyten letztlich zur Melanin-Synthese anregen. Zu nennen wären in diesem Zusammenhang beispielsweise Abkömmlinge von Proopiomelanocortin (POMC) wie aMSH und synthetische Varianten (wie NDP), die zum Teil weitaus höhere Aktivität als das natürliche aMSH aufweisen. Zwar kann durch diese Hormone grundsätzlich eine Bräunung herbeigeführt werden, jedoch verbietet sich ihr Einsatz in Kosmetika, da es

10

15

20

15

102/242 + 103/128 Ho

-2-

sich eindeutig um pharmakologisch wirkende Substanzen (Hormone) handelt, welche nicht ohne medizinische Indikation breit eingesetzt werden sollten.

Auch die Anfärbung der haut durch Selbstbräuner erfolgt gänzlich ohne Sonnenlichteinwirkung. Ein Problem bei der Anwendung von Selbstbräunem ist die gleichmäßige Auftragung auf die menschliche Haut in ausreichend hoher Wirkstoffkonzentration.

So ist eine gleichmäßige Auftragung von Cremes oder anderen Zubereitungen mit der Hand schwierig und sehr zeitintensiv. Bei der Selbstapplikation können einige Bereich des Körpers, insbesondere am Rücken, gar nicht erreicht werden.

Es wurde auch vorgeschlagen Selbstbräuner-Lösungen mittels Wirkstoffduschen zu applizieren. Allerdings sind hierbei große Substanzmengen an Selbstbräunern erforderlich und eine gleichmäßige Auftragung kann ebenfalls nur bedingt gewährleistet werden.

Jetzt wurde überraschend gefunden, dass die erforderliche Wirkstoffkonzentration gesenkt werden kann, wenn die Auftragung der Selbstbräuner bei erhöhter Temperatur erfolgt.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung mindestens einer Selbstbräunersubstanz oder einer Formulierung enthaltend mindestens eine Selbstbräunersubstanz zur Auftragung auf die menschliche Haut, wobei die Auftragung bei erhöhter Temperatur erfolgt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Bräunung des menschlichen Körpers, das dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens eine Selbstbräunersubstanz oder eine Formulierung

-3-

enthaltend mindestens eine Selbstbräunersubstanz in Wasser gelöst wird, die Lösung auf eine gegenüber Raumtemperatur erhöhte Temperatur gebracht wird und die Lösung auf den menschlichen Körper aufgebracht wird.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kosmetische Formulierungen, die sich für die erfindungsgemäße Verwendung in besonderer Weise eignen. Beansprucht werden daher kosmetische Formulierungen, enthaltend mindestens eine Selbstbräunungssubstanz, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung mindestens einen fettigen Träger und mindestens ein hydrophiles Lösungsmittel enthält.

15

10

Unter Selbstbräunungssubstanzen oder Selbstbräunern werden dabei im Sinne der vorliegenden Erfindung alle Substanzen oder Substanzgemische verstanden, die im Stande sind menschliche Haut ohne Einfluß von UV-Strahlung zu bräunen. Als vorteilhafte Selbstbräuner im Sinne der vorliegenden Erfindung können folgende Substanzen eingesetzt werden:

20.

Glycerolaldehyd

Hydroxymethylgiyoxal

y-Dialdehyd

Erythrulose

10

:5

102/242 + 103/128 Ho

-4-

6-Aldo-D-Fructose

Ninhydrin

Ferner ist das 5-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Juglon) zu nennen, das aus den Schalen frischer Walnüsse extrahiert wird

5-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Juglon)

sowie das in den Henna-Blättern vorkommende 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Lawson).

2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Lawson)

Wichtigster Wirkstoff zur Selbstbräunung gemäß der vorliegenden Erfindung ist 1,3-Dihydroxyaceton (DHA), ein im menschlichen Körper vorkommender dreiwertiger Zucker.

10

15

20

25

BO

102/242 + 103/128 Ho

- 5 -

1,3-Dihydroxyaceton (DHA)

Die erfindungsgemäß bevorzugte Konzentration der mindestens einen Selbstbräunungssubstanz liegt im Bereich VOD 0.01 bis Gewichtsprozent, Vorzugsweise im Bereich 0,05 von bis Gewichtsprozent und insbesondere bevorzugt bei maximal 1 Gew.-%. Es kann dabei erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein, wenn Gemische von Selbstbräunungssubstanzen eingesetzt werden. Insbesondere bevorzugt ist es dabei, wenn DHA im Gemisch mit mindestens einer weiteren Selbstbräunungssubstanz eingesetzt wird.

Es wird vermutet, dass der erfindungsgemäß vorteilhafte Effekt der verbesserten Bräunungswirkung bei erhöhten Temperaturen bei 1,3-Dihydroxyaceton mit folgendem Mechanismus verknüpft ist. Als Rohstoff liegt DHA in pulvriger Form vor und besteht aus Dimeren. Gelöst in Wasser wandelt sich ein Teil der Dimere in die aktive monomere Form um, welche die Bräunungsreaktion hervorruft. Bei erhöhter Temperatur des Wassers steigt der Anteil an Monomeren. So wurde gefunden, dass in DHA-Lösungen von 30 - 50°C bis zu 30 % mehr aktive DHA Monomere vorliegen als in DHA-Lösungen von 20°C. Gleichzeitig wird durch die erhöhte Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der Bräunungsreaktion erhöht.

Aus diesem Grund ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Auftragungstemperatur im Bereich zwischen 25 und 60°C, vorzugsweise zwischen 30 und 55°C und insbesondere bevorzugt zwischen 37 und 50°C liegt.

Weiter hat es sich gezeigt, dass sich das Gleichgewicht der Monomer-zu-Dimer-Konzentration innerhalb von etwa 15 Minuten nach Auflösen einstellt. Daher ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Lösung der Selbstbräunersubstanz etwa 15 min, mindestens jedoch etwa 10 min

10

15

20

25

30

102/242 + 103/128 Ho

-6-

temperiert wird, bevor die Lösung auf die menschliche Haut aufgebracht wird.

In besonders komfortabler Weise lässt sich der genannte Effekt bei der Anwendung in Badewannen ausnutzen.

Die erforderliche Gleichmäßigkeit der Bräunung ist durch bloßes Verreiben nicht oder nur schwer zu erzielen. Zusätzlich sind einige Bereiche des Körpers, insbesondere am Rücken, bei der Selbstapplikation einer Creme nur schwer zur Erreichen. Diese Probleme werden bei der Applikation als Badewasser vermeiden. Weiter kann die Anwendung während der üblichen Badedauer erfolgen und das Eindringen der Selbstbräuner in tiefere Hornhautschichten wird durch das Aufweichen der Haut beim Baden begünstigt.

Daher ist es erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt, wenn die Auftragung der Lösung in einem Wannenbad oder Whirlpool erfolgt. Durch den intensiven und lang andauernden Kontakt der Haut mit der Wirkstofflösung wird zudem eine besonders gleichmäßige Bräunung erreicht, die zusätzlich mit besonders niedrigen Wirkstoffkonzentrationen auskommt.

Gerade Whirlpools oder andere Bāder mit bewegter Oberfläche bieten den zusätzlichen Vorteil, dass im Halsbereich keine Grenzlinie entsteht, sondern ein kontinuierliches Nachlassen der Bräune auftritt. Soll auch das Gesicht gebräunt werden, so kann dies belspielsweise in klassischer Welse durch Auftragung einer Selbstbräuner-haltigen Creme oder durch Einnebeln mit einer Selbstbräuner-Lösung erfolgen.

Bei dem entsprechenden erfindungsgemäßen Verfahren wird der menschliche Körper, ganz oder teilweise, in die Lösung eingetaucht.

10

15

30

25

102/242 + 103/128 Ho

-7-

Eine andere erfindungsgemäß bevorzugte Methode zur Auftragung von Selbstbräuner-Lösungen auf die Haut ist das Einnebeln, das insbesondere mittels Dusche oder Sprühpistole erfolgen kann.

Bei dem hier entsprechenden Verfahren wird der menschliche Körper zur gleichmäßigen Bräunung - vollständig oder teilweise - gleichmäßig mit dem temperierten Lösung besprüht.

Die auf diese Weise erzielte Hautbräunung ist nicht abwaschbar und wird erst mit der normalen Abschuppung der Haut (nach ca. 10–15 Tagen) entfernt.

Die Zugabe von hydrophilen Lösungsmitteln erhöht die Intensität der Bräunung. Dadurch ist es möglich die Konzentration der Selbstbräunungs-Substanz weiter zu vermindern. Weiter können die hydrophilen Lösungsmittel für eine gleichmäßigere Verteilung der Selbstbräunungssubstanz, insbesondere bei der Anwendung durch Einnebeln, sorgen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden hydrophilen Lösungsmittel können vorteilhaft gewählt werden aus folgenden Substanzgruppen:

- Monoalkohole niedriger C- Zahl, z. B. Isopropanol,
- mehrwertige Alkohole, wie vorzugsweise Propylenglykol oder Glycerin,
- Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C- Zahl.

Die erfindungsgemäß bevorzugten hydrophilen Lösungsmittel sind Propylenglykol und/oder Glycerin.

Die bevorzugte Konzentration von hydrophilen Lösungsmitteln, insbesondere Propylenglykol und/oder Glycerin, in erfindungsgemäßen Formulierungen liegt im Bereich von 0,1 und 20 Gewichtsprozent.

10

15

20

.25

Zusätzlich soll die Anwesenheit von sogenannten fettigen Trägern zu erhöhter Bräunungsintensivität führen. Die erfindungsgemäß fettige Träger genannten Substanzen werden im allgemeinen auch als "Schleuser" bezeichnet, da durch sie die Selbstbräuner-Moleküle zu tieferen Schichten des Stratum Comeum transportiert werden.

Als fettige Träger sind dabei insbesondere Ceramide, Cholesterin, Phospholipide, Cholesterylsulfat, Cholesterylphosphat, Phospatidylcholin, Lecithin und/oder Leerliposomen zu nennen.

Mit Phospholipide sind erfindungsgemäß die folgenden Stoffe gemeint: Phosphatidsäuren, die eigentlichen Lecithine, Cardolipine, Lysophospholipide, Lysolecithine, Plasmalogene, Phosphosphingolipide, Sphingomyeline. Bevorzugte Stoffe sind im folgenden beschrieben.

Phosphatidsäuren sind Glycerinderivate, die in 1-sn- und 2-Stellung mit Fettsäuren (1-sn-Position: meist gesättigt, 2-Position: meist ein- oder mehrfach ungesättigt), an Atom 3-sn dagegen mit Phosphorsäure verestert sind und durch die allgemeine Strukturformel

gekennzeichnet.

10

15

20

25

102/242 + 103/128 Ho

-9-

In den im menschlichem oder tierischem Gewebe vorkommenden Phosphatidsäuren ist der Phosphatrest meist verestert Aminoalkoholen, wie Cholin (Lecithin = 3-sn-Phosphatidylcholin) oder 2-Aminoethanol (Ethanolamin) bzw. L-Serin (Kephalin Phosphatidylethanolamin bzw. sn-Phosphatidyl-L- serin), mit myo-Inosit zu den in Geweben häufigen Phosphoinositiden [1-(3-sn- Phosphatidyl)-Dmyo-inositen], mit Glycerin zu Phosphatidylglycerinen. bevorzugt werden Lecithine (= 3-sn- Phosphatidylcholin).

Lecithine sind durch die allgemeine Strukturformel

gkennzeichnet, wobei R¹ und R² typischerweise unverzweigte aliphatische Reste mit 15 oder 17 Kohlenstoffatomen und bis zu 4 cis-Doppelbindungen darstellen.

Cardiolipine (1,3-Bisphosphatidylglycerine) sind <u>Phospholipide</u> aus zwei über Glycerin verknüpften Phosphatidsäuren.

Lysophospholipide werden erhalten, wenn aus Phospholipiden ein Acylrest durch Phospholipiase A abgespalten wird (z. B. Lysolecithine). Lysophospholipide sind gekennzeichnet durch die allgemeine Strukturformel

15

102/242 + 103/128 Ho

- 10 -

Lysolecithine beispielsweise sind gekennzeichnet durch die allgemeine Strukturformel

wobei R¹ typischerweise unverzweigte aliphatische Reste mit 15 oder 17 Kohlenstoffatomen und bis zu 4 cis-Doppelbindungen darstellt.

Zu den Phospholipiden werden auch Plasmalogene gezählt, in denen statt einer Fettsäure in 1-Stellung ein Aldehyd (in Form eines Enolethers) gebunden ist; die den Phosphatidylcholinen entsprechenden O-1-sn-Alkenyl- Verb. z. B. heißen Phosphatidalcholine.

Den Phosphosphingolipiden liegt als Grundstruktur das Sphingosin oder auch das Phytosphingosin zugrunde, welche sich durch folgende Strukturformeln auszeichnen:

0.

.5

102/242 + 103/128 Ho

- 11 -

$$\begin{array}{cccc} CH_2OH & CH_2OH \\ H-C-NH_2 & H-C-NH_2 \\ H-C-OH & H-C-OH \\ HC-C-H & HO-C-H \\ (CH_2)_{12}-CH_3 & (CH_2)_{12}-CH_3 \end{array}$$
 (Sphingosin)

Abwandlungen von Sphingolipiden zeichnen sich beispielsweise aus durch die allgemeine Grundstruktur

bei welcher R₁ und R₃ unabhängig voneinander gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste von 1 bis 28 Kohlenstoffatomen darstellen, R₂ gewählt wird aus der Gruppe; Wasserstoffatom, gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste von 1 bis 28 Kohlenstoffatomen, Zuckerreste, mit organischen Resten veresterte oder unveresterte Phosphatgruppen, mit organischen Resten veresterte oder unveresterte Sulfatgruppen und Y entweder ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe oder einen anderen heterofunktionellen Rest darstellt.

Sphingophospholipide

10

102/242 + 103/128 Ho

- 12 -

R₁ und R₃ stellen Alkylreste dar, R₄ stellt einen Organylrest dar.

Sphingomyeline sind organylphosphorylierte Sphingolipide des Typs

Besonders bevorzugte <u>Phospholipide</u> sind Lecithine. Vorteilhaft zu verwendende Lecithintypen werden gewählt aus Rohlecithinen, welche entölt und/oder fraktioniert und/oder sprühgetrocknet und/oder acetyliert und/oder hydrolysiert und/oder hydriert wurden. Sie sind im Handel erhältlich. Bevorzugt werden Sojalecithine.

10

15

20

25

30

102/242 + 103/128 Ho

- 13 -

Erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwenden sind Ceramide, Cholesterin, Phospholipide, Fettsäuren, Cholesterylsulfat, Cholesterylphosphat, Phospatidylcholin, Lecithin und/oder Leerliposomen.

Erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende <u>Phospholipide</u> sind beispielsweise käuflich zu erwerben unter den Handelsbezeichnungen Phospholipon 25 oder Phospholipon 90 (Nattermann), Emulmetik 120 (Lucas Meyer), Stempur E (Stern), Stempur PM (Stern), Nathin 3KE (Stern), Phospholipon 90 H (Fa. Nattermann/Rhone-Poulenc), Lipoid S 100 (Fa. Lipoid).

Die bevorzugte Konzentration von fettigen Trägern liegt erfindungsgemäß im Bereich von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich dabei zum einen zur erfindungsgemäßen Applikation. Zum anderen sind diese Formulierungen jedoch auch in Form von Cremes vorteilhaft anzuwenden, da durch das verbesserte Aufzugs- und Eindringverhalten auch die gleichmäßige Verteilung einer Creme erleichtert wird.

Unter dem Einfluß ultravioletter Strahlung kann DHA in geringen Mengen Formaldehyd abspalten. Es ist daher erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Formulierungen zur Stabilisierung UV-Filter enthalten. Da diese UV-Filter bei der Anwendung der Formulierung auch mit der Haut in Kontakt kommen, sollte es sich um in der topischen Anwendung verträgliche UV-Filter handeln. Dabei ergibt sich als zusätzlicher Vorteil, dass diese UV-Filter bei der Applikation ebenfalls gleichmäßig auf die Haut aufziehen und so die Haut vor UV-Strahlung schützen.

Besonders bevorzugt sind solche UV-Filter, deren physiologische Unbedenklichkeit bereits nachgewiesen ist. Sowohl für UV-A wie auch UV-B-Filter gibt es aus der Fachliteratur bekannte Substanzen, z.B.

10

15

20

25

30

i5

102/242 + 103/128 Ho

- 14 -

Benzylidenkampferderivate wie 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer (z.B. Eusolex® 6300), 3-Benzylidenkampfer (z.B. Mexoryl® SD), Polymere von N-{(2 und 4)-[(2-oxoborn-3-yliden)methyl]benzyl}-acrylamid (z.B. Mexoryl® SW), N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilinium methylsulfat (z.B. Mexoryl® SK) oder (2-Oxoborn-3-yliden)toluol-4-sulfonsäure (z.B. Mexoryl® SL),

Benzoyl- oder Dibenzoylmethane wie 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion (z.B. Eusolex® 9020) oder 4-lsopropyldibenzoylmethan (z.B. Eusolex® 8020),

Benzophenone wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (z.B. Eusolex® 4360) oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihr Natriumsalz (z.B. Uvinul® MS-40),

Methoxyzimtsäureester wie Methoxyzimtsäureoctylester (z.B. Eusolex® 2292), 4-Methoxyzimtsäureisopentylester, z.B. als Gemisch der Isomere (z.B. Neo Heliopan® E 1000),

Salicylatderivate wie 2-Ethylhexylsalicylat (z.B. Eusolex® OS), 4-lsopropylbenzylsalicylat (z.B. Megasol®) oder 3,3,5-Trimethylcyclohexylsalicylat (z.B. Eusolex® HMS),

4-Aminobenzoesäure und Derivate wie 4-Aminobenzoesäure, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester (z.B. Eusolex® 6007), ethoxylierter 4-Aminobenzoesäureethylester (z.B. Uvinul® P25),

Phenylbenzimidazolsulfonsäuren, wie 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze (z.B. Eusolex® 232), 2,2-(1,4-Phenylen)-bisbenzimidazol-4,6-disulfonsäure bzw. deren Salze (z.B. Neoheliopan® AP) oder 2,2-(1,4-Phenylen)-bisbenzimidazol-6-sulfonsäure;

und weitere Substanzen wie

- 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsaure-2-ethylhexylester (z.B. Eusolex® OCR),

10

15

20

25

30

102/242 + 103/128 Ho

- 15 -

- 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]hept-1-ylmethansulfonsäure sowie ihre Salze (z.B. Mexoryl® SX) und
- 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin (z.B. Uvinul® T 150)
- 2-(4-Diethylamino-2-hydroxy-benzoyl)-benzoesäure hexylester (z.B. Uvinul@UVA Plus, Fa. BASF).

Die in der Liste aufgeführten Verbindungen sind nur als Beispiele aufzufassen. Selbstverständlich können auch andere UV-Filter verwendet werden.

Diese organischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 8 %, in kosmetische Formulierungen eingearbeitet.

Weitere geeignete organische UV-Filter sind z.B.

- 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)disiloxanyl)propyl)phenol (z.B. Silatrizole[®]),
- 4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoesäure-2-ethylhexylester) (z.B. Uvasorb[®] HEB),
- Dimethicone diethylbenzalmalonate (CAS-Nr. 207 574-74-1)
- 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)phenol) (CAS-Nr. 103 597-45-1)
- 2,2'-(1,4-Phenylen)bis-(1H-benzimidazol-4,6-disulfonsāure, Mononatriumsalz) (CAS-Nr. 180 898-37-7) und
- 2,4-bis-{[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxyl]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (CAS-Nr. 103 597-45-, 187 393-00-6).
- 4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoesäure-2-ethylhexylester) (z.B. Uvasorb[®] HEB),

Weitere geeignete UV-Filter sind auch Methoxyflavone ensprechend der älteren Deutschen Patentanmeldung DE 10232595.2.

10

15

20

25

30

35

102/242 + 103/128 Ho

- 16 -

Organische UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 15 %, in kosmetische Formulie-rungen eingearbeitet.

Als anorganische UV-Filter sind solche aus der Gruppe der Titandioxide wie z.B. gecoatetes Titandioxid (z.B. Eusolex® T-2000, Eusolex® T-AQUA), Zinkoxide (z.B. Sachtotec®), Eisenoxide oder auch Ceroxide denkbar. Diese anorganischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 - 10 %, in kosmetische Zubereitungen eingearbeitet.

Bevorzugte Verbindungen mit UV-filternden Eigenschaften sind 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxy-phenyl)-pro-pan-1,3-dion, 4-lsopropyldibenzoylmethan, 2-Hydroxy-4-meth-oxy-ben-zo-phenon, Methoxyzimtsäureoctylester, 3,3,5-Trimethyl-cyclo-hexylsali-cylat, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethyl-hexylester, 2-Cyano-3,3-di-phenyl-acrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenyl-benzimidazol-5-sulfonsäure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanol-aminsalze.

Optimierte Zusammensetzungen können beispielsweise die Kombination der organischen UV-Filter 4'-Methoxy-6-hydroxyflavon mit 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer enthalten. Mit dieser Kombination ergibt sich ein Breitbandschutz, der durch Zusatz von anorganischen UV-Filtern, wie Titandioxid-Mikropartikeln noch ergänzt werden kann.

Alle genannten UV-Filter können auch in verkapselter Form eingesetzt werden. Insbesondere ist es von Vorteil organische UV-Filter in verkapselter Form einzusetzen. Im Einzelnen ergeben sich die folgende Vorteile:

- Die Hydrophilie der Kapselwand kann unabhängig von der Löslichkeit des UV-Filters eingestellt werden. So können beispielsweise auch hydrophobe UV-Filter in rein wässrige Zubereitungen eingearbeitet werden. Zudem wird der häufig als unangenehm empfundene ölige Eindruck beim Auftragen der hydrophobe UV-Filter enthaltenden Zubereitung unterbunden.

10

15

20

25

30

15

102/242 + 103/128 Ho

-17-

- Bestimmte UV-Filter, insbesondere Dibenzoylmethanderivate, zeigen in kosmetischen Zubereitungen nur eine verminderte Photostabilität. Durch Verkapselung dieser Filter oder von Verbindungen, die die Photostabilität dieser Filter beeinträchtigen, wie beispielsweise Zimtsäurederivate, kann die Photostabilität der gesamten Zubereitung erhöht werden.
- In der Literatur wird immer wieder die Hautpenetration durch organische UV-Filter und das damit verbundene Reizpotential beim direkten Auftragen auf die menschliche Haut diskutiert. Durch die hier vorgeschlagene Verkapselung der entsprechenden Substanzen wird dieser Effekt unterbunden.
- Allgemein können durch Verkapselung einzelner UV-Filter oder anderer Inhaltstoffe Zubereitungsprobleme, die durch Wechselwirkung einzelner Zubereitungsbestandteile untereinander entstehen, wie Kristallisationsvorgänge, Ausfällungen und Agglomeratbildung vermieden werden, da die Wechselwirkung unterbunden wird.

Daher ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn ein oder mehrere der oben genannten UV-Filter in verkapselter Form vorliegen. Vorteilhaft ist es dabei, wenn die Kapseln so klein sind, dass sie mit dem bloßen Auge nicht beobachtet werden können. Zur Erzielung der o.g. Effekte ist es weiterhin erforderlich, dass die Kapseln hinreichend stabil sind und den verkapselten Wirkstoff (UV-Filter) nicht oder nur in geringem Umfang an die Umgebung abgeben.

Geeignete Kapseln können Wände aus anorganischen oder organischen Polymeren aufweisen. Beispielsweise wird in US 6,242,099 B1 die Herstellung geeigneter Kapseln mit Wänden aus Chitin, Chitin-Derivaten oder polyhydroxylierten Polyaminen beschrieben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt einzusetzende Kapseln weisen Wände auf, die durch einen SolGel-Prozeß, wie er in den Anmeldungen WO 00/09652, WO 00/72806 und WO 00/71084 beschrieben ist, erhalten werden können. Bevorzugt sind hier wiederum Kapseln, deren Wände aus Kieselgel (Silica; undefiniertes Silicium-oxid-hydroxid) aufgebaut sind. Die Herstellung entsprechender Kapseln ist dem Fachmann beispielsweise aus den zitierten Patentanmeldungen bekannt, deren Inhalt ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gehört.

10

15

20

25

102/242 + 103/128 Ho

Dabei sind die Kapseln in erfindungsgemäßen Zubereitungen vorzugsweise in solchen Mengen enthalten, die gewährleisten, dass die verkapselten UV-Filter in den oben angegebenen Mengen in der Zubereitung vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können darüber hinaus weitere übliche hautschonende oder hautpflegende Wirkstoffe enthalten. Dies können prinzipiell alle den Fachmann bekannten Wirkstoffe sein.

Dies können Chromon-Derivate sein. Dabei werden vorzugsweise bestimmte Chromen-2-on-Derivate, die sich als Wirkstoffe zur vorbeugenden Behandlung von menschlicher Haut und menschlicher Haare gegen Alterungsprozesse und schädigende Umwelteinflüssen eignen, unter der Bezeichnung Chromon-Derivate verstanden. Sie zeigen gleichzeitig ein niedriges Imitationspotential für die Haut, beeinflussen die Wasserbindung in der Haut positiv, erhalten oder erhöhen die Elastizität der Haut und fördem somit eine Glättung der Haut. Diese Verbindungen entsprechen vorzugsweise der Formel I

wobei

 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus H, $-C(=0)-R^7$, $-C(=0)-OR^7$

- geradkettigen oder verzweigten C1- bis C20-Alkylgruppen,
- geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen, geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder

10

15

20

25

30

35

102/242 + 103/128 Ho

- 19 -

 C_{3} bis C_{10} -Cycloalkylgruppen und/oder C_{3} - bis C_{12} -Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch - $(CH_{2})_{n}$ -Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können,

 R^3 steht für H oder geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen, R^4 steht für H oder OR^3 ,

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus

- -H, -OH,
- . geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen,
- geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenylgruppen,
- geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann und

 R^7 steht für H, geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen, eine Polyhydroxy-Verbindung, wie vorzugsweise einen Ascorbinsäurerest oder glycosidische Reste und

 R^8 steht für H oder geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen, wobei mindestens 2 der Substituenten R^1 , R^2 , R^4 - R^6 verschieden von H sind oder mindestens ein Substituent aus R^1 und R^2 für -C(=0)- R^7 oder - C(=0)- R^7 steht.

Der Anteil an einer oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus Chromon-Derivaten in der erfindungsgemässen Zubereitung beträgt vorzugsweise von 0,001 bis 5 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 2 Gew.% bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Schützende Wirkung gegen oxidativen Stress bzw. gegen die Einwirkung von Radikalen der erfindungsgemäßen Formulierungen kann erreicht werden, wenn die Zubereitungen ein oder mehrere Antioxidantien enthalten, wobei es dem Fachmann keinertel Schwierigkeiten bereitet geeignet schnell oder zeitverzögert wirkende Antioxidantien auszuwählen.

Es gibt viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen, die als Antioxidantien verwendet werden können, z.B. Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole, (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Camosin, D-

10

15

20

25

30.

35

102/242 + 103/128 Ho

- 20 -

Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μmol/kg), femer (Metall-) Chelatoren, (z.B. α-Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α-Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Magnesium-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (z.B. Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α-Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordohydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Quercitin, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄), Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid).

Mischungen von Antioxidantien sind ebenfalls zur Verwendung in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen geeignet. Bekannte und käufliche Mischungen sind beispielsweise Mischungen enthaltend als aktive Inhaltsstoffe Lecithin, L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z.B. (z.B. Oxynex[®] AP), natürliche Tocopherole, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und Zitronensäure (z.B. Oxynex[®] K LIQUID), Tocopherolextrakte aus natürlichen Quellen, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und Zitronensäure (z.B. Oxynex[®] L LIQUID), DL-α-Tocopherol, L-(+)-Ascorbylpalmitat, Zitronensäure und Lecithin (z.B. Oxynex[®] LM) oder

10

15

20

25

30

35

102/242 + 103/128 Ho

-21 -

Butylhydroxytoluol (BHT), L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z.B. Oxynex® 2004). Derartige Antioxidantien werden mit Verbindungen der Formel I in solchen Zusammensetzungen überlicherweise in Verhältnissen im Bereich von 1000:1 bis 1:1000, bevorzugt in Mengen von 100:1 bis 1:100 eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können als weitere Inhaltsstoffe Vitamine enthalten. Bevorzugt sind Vitamine und Vitamin-Derivate ausgewählt aus Vitamin A, Vitamin-A-Propionat, Vitamin-A-Palmitat, Vitamin-A-Acetat, Retinol, Vitamin B, Thiaminchloridhydrochlorid (Vitamin B1), Riboflavin (Vitamin B₂), Nicotinsäureamid, Vitamin C (Ascorbinsäure), Vitamin D, Ergocalciferol (Vitamin D₂), Vitamin E, DL-α-Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Tocopherolhydrogensuccinat, Vitamin K₁, Esculin (Vitamin P-Wirkstoff), Thiamin (Vitamin B₁), Nicotinsäure (Niacin), Pyridoxin, Pyridoxal, Pyridoxamin, (Vitamin B₆), Panthothensäure, Biotin, Folsäure und Cobalamin (Vitamin B₁₂) in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen enthalten, insbesondere bevorzugt Vitamin-A-Palmitat, Vitamin C und dessen Derivaten, DL-α-Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Nicotinsäure, Pantothensäure und Biotin. Vitamine werden dabei mit Verbindungen der Formel i überlicherweise in Verhältnissen im Bereich von 1000:1 bis 1:1000, bevorzugt in Mengen von 100:1 bis 1:100 eingesetzt.

Unter den Phenolen mit antioxidativer Wirkung sind die teilweise als Naturstoffe vorkommenden Polyphenole für Anwendungen pharmazeutischen, kosmetischen oder Emährungsbereich besonders interessant. Beispielsweise weisen die hauptsächlich Pflanzenfarbstoffe bekannten Flavonoide oder Bioflavonoide häufig ein antioxidantes Potential auf. Mit Effekten des Substitutionsmusters von Monound Dihydoxyflavonen beschäftigen sich K. Lemanska. H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, I.M.C.M. Rietjens; Current Topics in Biophysics 2000, 24(2), 101-108. Es wird dort beobachtet, dass Dihydroxyflavone mit einer OH-Gruppe benachbart zur Ketofunktion oder OH-Gruppen in 3'4'- oder 6,7- oder 7,8-Position antioxidative Eigenschaften aufweisen, während andere Mono- und Dihydroxyflavone teilweise keine antioxidativen Eigenschaften aufweisen.

10

15

20

25

102/242 + 103/128 Ho

- 22 -

Häufig wird Quercetin (Cyanidanol, Cyanidenolon 1522, Sophoretin, Ericin, 3,3',4',5,7-Pentahydroxyflavon) als besonders . wirksames Antioxidans genannt (z.B. C.A. Rice-Evans, N.J. Miller. G. Paganga, Trends in Plant Science 1997, 2(4), 152-159). K. Lemanska, H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, A.E.M.F. Soffers. I.M.C.M. Rietjens; Free Radical Biology&Medicine 2001, 31(7), 869-881 untersuchen die pH-Abhängigkeit der antioxidanten Wirkung von Hydoxyflavonen. Über den gesamten pH-Bereich zeigt Quercetin die höchste Aktivität der untersuchten Strukturen.

Geeignete Antioxidantien sind weiter Verbindungen der Formel II

$$R^3$$
 R^4
 R^9
 R^5
 R^6
 R^7
 R^8
 R^1
 R^9
 R^8

wobei R¹ bis R¹⁰ gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus

- H
- OR¹¹
- geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen,
- geradkettigen oder verzweigten C₃- bis C₂₀-Alkenvlgruppen.
- geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
- C₃- bis C₁₀-Cycloalkylgruppen und/oder C₃- bis C₁₂Cycloalkenylgruppen, wobel die Ringe jeweils auch durch -(CH₂)_nGruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können,
- wobei alle OR¹¹ unabhängig voneinander stehen für

10

15

20

25

30

102/242 + 103/128 Ho

- OH
- geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkyloxygruppen,
- geradkettigen oder verzweigten C_3 bis C_{20} Alkenyloxygruppen,
- geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₂₀Hydroxyalkoxygruppen, wobei die Hydroxygruppe(n) an
 ein primäre oder sekundäre Kohlenstoffatome der Kette
 gebunden sein können und weiter die Alkylkette auch
 durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
- C₃- bis C₁₀-Cycloalkyloxygruppen und/oder C₃- bis C₁₂Cycloalkenyloxygruppen, wobei die Ringe jewells auch
 durch -(CH₂)_n-Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein
 können und/oder,
- Mono- und/oder Oligoglycosylreste,

mit der Maßgabe, dass mindestens 4 Reste aus R¹ bis R⁷ stehen für OH und dass im Molekül mindestens 2 Paare benachbarter Gruppen –OH vorliegen,

oder R², R⁵ und R⁶ f

ür OH und die Reste R¹, R³, R⁴ und R⁷⁻¹⁰ f

ür H stehen,

wie sie in der älteren Deutschen Patentanmeldung DE 10244282.7 beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Wirkstoffe sind auch Pyrimidincarbonsäuren und/oder Aryloxime.

Pyrimidincarbonsäuren kommen in halophilen Mikroorganismen vor und spielen bei der Osmoregulation dieser Organismen eine Rolle (E. A. Galinski et al., Eur. J. Biochem., 149 (1985) Seite 135-139). Dabei sind unter den Pyrimidincarbonsäuren insbesondere Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure) und Hydroxyectoin ((S,S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure und deren Derivate zu nennen. Diese Verbindungen stabilisieren Enzyme und andere Biomoleküle in wässrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln. Weiter stabilisieren sie insbesondere Enzyme gegen denaturierende

10

15

20

25

102/242 + 103/128 Ho

- 24 -

Bedingungen, wie Salze, extreme pH-Werte, Tenside, Harnstoff, Guanidiniumchlorid und andere Verbindungen.

Ectoin und Ectoin-Derivate wie Hydroxyectoin können vorteilhaft in Arzneimitteln verwendet werden. Insbesondere kann Hydroxyectoin zur Herstellung eines Arzneimittels zur Behandlung von Hauterkrankungen eingesetzt werden. Andere Einsatzgebiete des Hydroxyectoins und anderer Ectoin-Derivate liegen typischerweise in Gebieten in denen z.B. Trehalose als Zusatzstoff verwendet wird. So können Ectoin-Derivate, wie Hydroxyectoin, als Schutzstoff in getrockneten Hefe- und Bakterienzellen Verwendung finden. Auch pharmazeutische Produkte wie nicht glykosylierte, pharmazeutische wirksame Peptide und Proteine z.B. t-PA können mit Ectoin oder seinen Derivaten geschützt werden.

Unter den kosmetischen Anwendungen ist insbesondere die Verwendung von Ectoin und Ectoin-Derivaten zur Pflege von gealterter, trockener oder gereizter Haut zu nennen. So wird in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 671 161 insbesondere beschrieben, dass Ectoin und Hydroxyectoin in kosmetischen Zubereitungen wie Pudem, Seifen, tensidhaltigen Reinigungsprodukten, Lippenstiften, Rouge, Make-Ups, Pflegecremes und Sonnenschutzpräparaten eingesetzt werden.

Dabei wird vorzugsweise eine Pyrimidincarbonsäure gemäß der unten stehenden Formel III eingesetzt,

$$\begin{array}{c|c}
R^3 & COOR^1 \\
\hline
R^4 & N \\
R^5 & N \\
R^6 & H
\end{array}$$

111

10

15

20

25

30

35

102/242 + 103/123 Ho

- 25 -

worin R¹ ein Rest H oder C1-8-Alkyl, R² ein Rest H oder C1-4-Alkyl und R³, R⁴, R⁵ sowie R⁶ jeweils unabhängig voneinander ein Rest aus der Gruppe H, OH, NH₂ und C1-4-Alkyl sind. Bevorzugt werden Pyrimidincarbonsäuren eingesetzt, bei denen R² eine Methyl- oder eine Ethylgruppe ist und R¹ bzw. R⁵ und R⁶ H sind. Insbesondere bevorzugt werden die Pyrimidincarbonsäuren Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) und Hydroxyectoin ((S, S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) eingesetzt. Dabei enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen derartige Pyrimidincarbonsäuren vorzugsweise in Mengen bis zu 15 Gew.-%.

2-Hydroxy-5-Unter den Aryloximen wird vorzugsweise methyllaurophenonoxim, welches auch als HMLO, LPO oder F5 bezeichnet wird, eingesetzt. Seine Eignung zum Einsatz in kosmetischen Mitteln ist beispielsweise aus der Deutschen Offenlegungsschrift DE-Adie 2-Hydroxy-5-methyllaurobekannt. Zubereitungen, 41 16 123 phenonoxim enthalten, sind demnach zur Behandlung von Hauterkrankungen, die mit Entzündungen einhergehen, geeignet. Es ist bekannt, dass derartige Zubereitungen z.B. zur Therapie der Psioriasis, unterschiedlicher Ekzemformen, irritativer und toxischer Dermatitis, UV-Dermatitis sowie weiterer allergischer und/oder entzündlicher Erkrankungen der Haut und der Hautanhangsgebilde verwendet werden können. Dabei enthalten die Zubereitungen vorzugswelse 0,01 bis 10 Gew.-% des Aryloxims, wobei es insbesondere bevorzugt ist, wenn die Zubereitung 0,05 bis 5 Gew-% Aryloxim enthält.

Femer können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch Farbstoffe und Farbpigmente enthalten. Die Farbstoffe und -pigmente können aus der entsprechenden Positivliste der Kosmetikverordnung bzw. der EG-Liste kosmetischer Färbemittel ausgewählt werden. In den melsten Fällen sind sie mit den für Lebensmittel zugelassenen Farbstoffen identisch. Vorteilhafte Farbpigmente sind beispielsweise Titandioxid, Glimmer, Eisenoxide (z. B. Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO(OH)) und/oder Zinnoxid. Vorteilhafte Farbstoffe sind beispielsweise Carmin, Berliner Blau, Chromoxidgrün, Ultramerinblau und/oder Manganviolett. Es ist insbesondere vorteilhaft, die Farbstoffe und/oder Farbpigmente aus der folgenden Liste zu wählen. Die

- 26 -

Colour Index Nummern (CIN) sind dem Rowe Colour Index, 3. Auflage, Society of Dyers and Colourists, Bradford, England, 1971 entnommen.

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Pigment Green	10006	grün
Acid Green 1	10020	Grün
2,4-Dinitrohydroxynaphthalin-7-sulfonsäure	10316	Gelb
Pigment Yellow 1	11680	Gelb
Pigment Yellow 3	11710	Gelb
Pigment Orange 1	11725	Orange
2,4-Dihydroxyazobenzol	11920	Orange
Solvent Red 3	12010	Rot
1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin	12085	Rot
Pigment Red 3	12120	Rot
Ceresrot; Sudanrot; Fettrot G	12150	Rot
Pigment Red 112	12370	Rot
Pigment Red 7	12420	Rot
Pigment Brown 1	12480	Braun
4-(2'-Methoxy-5'sulfonsäurediethylamid-1'-phenylazo)-3-	12490	Rot
hydroxy-5"-chloro-2",4"-dimethoxy2-naphthoesäureanilid		
Disperse Yellow 16	12700	Gelb
1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-4-amino-benzol-5-sulfosäure	13015	Gelb
2,4-Dihydroxy-azobenzol-4'-sulfosäure	14270	Orange
2-(2,4-Dimethylphenylazo-5-sulfosäure)-1-	14700	Rot
hydroxynaphthalin-4-sulfosâure		
2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfoṣāure	14720	1
2-(6-Sulfo-2,4-xylylazo)-1-naphthol-5-sulfosāure	1	5 Rot
1-(4'-Sulfophenylazo)-2-hydroxynaphthalin		0 Orange
1-(2-Sulfosäure-4-chlor-5-carbonsäure-1-phenylazo)-2-	1552	5 Rot
hydroxynaphthalin	,	
1-(3-Methyl-phenylazo-4-sulfosäure)-2-	1558	0 Rot

- 27 -

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
hydroxynaphthalin		
1-(4',(8')-Sulfosäurenaphthylazo)-2-hydroxynaphthalin	15620	Rot
2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfosäure	15630	Rot
3-Hydroxy-4-phenylazo-2-naphthylcarbonsäure	15800	Rot
1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure	15850	rot
1-(2-Sulfo-4-methyl-5-chlor-1-phenylazo)-2-hydroxy- naphthalin-3-carbonsäure	15865	Rot
1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3- carbonsäure	15880	Rot
1-(3-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure	15980	Orange
1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure	15985	Gelb
Allura Red	16035	Rot
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure	16185	Rot
Acid Orange 10	16230	Orange
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfosäure	16255	Rot
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6,8-trisulfosäure	16290	Rot
8-Amino-2-phenylazo-1-naphthol-3,6-disulfosaure	17200	Rot
Acid Red 1	18050	Rot
Acid Red 155	18130	Rot
Acid Yellow 121	18690	Gelb
Acid Red 180	18736	Rot
Acid Yellow 11	18820	Gelb
Acid Yellow 17	18965	Gelb
4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-1-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-	19140	Gelb.
pyrazolon-3-carbonsäure		
Pigment Yellow 16	20040	Gelb
2,6-(4'-Sulfo-2",4"-dimethyl)-bis-phenylazo)1,3-	20170	Orange
dihydroxybenzol		
Acid Black 1	20470	Schwai z

- 28 -

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Pigment Yellow 13	21100	Gelb
Pigment Yellow 83	21108	·Gelb
Solvent Yellow	21230	Gelb
Acid Red 163	24790	Rot
Acid Red 73	27290	Rot
2-[4'-(4"-Sulfo-1"-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-7-aminonaphthalin-3,6-disulfosäure	27755	schwarz
4-[4"-Sulfo-1"-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1- hydroxy-8-acetyl-aminoпaphthalin-3,5-disulfosäure	28440	Schwar z
Direct Orange 34, 39, 44, 46, 60	40215	Orange
Food Yellow	40800	Orange
trans-ß-Apo-8'-Carotinaldehyd (C ₃₀)	40820	Orange
trans-Apo-8'-Carotinsäure (C ₃₀)-ethylester	40850	Orange
Canthaxanthin	40850	Orange
Acid Blue 1	42045	Blau
2,4-Disulfo-5-hydroxy-4'-4"-bis-(diethylamino)triphenyl-carbinol	42051	Blau
4-[(-4-N-Ethyl-p-sulfobenzylamino)-phenyl-(4-hydroxy-2-sulfophenyl)-(methylen)-1-(N-ethylN-p-sulfobenzyl)-2,5-cyclohexadienimin]	42053	Grün
Acid Blue 7	42080	Blau
(N-Ethyl-p-sulfobenzyl-amino)-phenyl-(2-sulfophenyl)-methylen-(N-ethyl-N-p-sulfo-benzyl) $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienimin	42090	Blau
Acid Green 9	42100	Grün
Diethyl-di-sulfobenzyl-di-4-amino-2-chlor-di-2-methyl-fuchsonimmonium	42170	Grün
Basic Violet 14	42510	Violet
Basic Violet 2	42520	Violet
2'-Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4"-(N-diethyl)-amino-2-methyl-N-ethyllN-m-sulfobenzyl-	42735	Blau

- 29 -

Chemische oder sonstig Bezeichnung	CIN	Farbe
fuchsonimmonium		
4'-(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N-	44045	Blau
dimethylfuchsonimmonium		•
2-Hydroxy-3;6-disulfo-4,4'-bis-	44090	Grün
dimethylaminonaphthofuchsonimmonium		
Acid Red 52	45100	Rot
3-(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-	45190	Violet
sulfophenylamino)-9-(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalz		
Acid Red 50	45220	Rot
Phenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure	45350	gelb
4,5-Dibromfluorescein	45370	Orange
2,4,5,7-Tetrabromfluorescein	45380	Rot
Solvent Dye	45396	Orange
Acid Red 98	45405	Rot
3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein	45410	Rot
4,5-Diiodfluorescein	45425	Rot
2,4,5,7-Tetraiodfluorescein	45430	Rot
Chinophthalon	47000	Gelb
Chinophthalon-disulfosaure	47005	Gelb
Acid Violet 50	50325	Violett
Acid Black 2	50420	Schwar
		z ·
Pigment Violet 23	51319	Violett
1,2-Dioxyanthrachinon, Calcium-Sluminiumkomplex	58000	Rot
3-Oxypyren-5,8,10-sulfosäure	59040	Grūn
1-Hydroxy-4-N-phenyl-aminoanthrachinon	60724	Violett
1-Hydroxy-4-(4'-methylphenylamino)-anthrachinon	60725	Violett
Acid Violet 23	60730	Violett
1,4-Di(4'-methyl-phenylamino)-anthrachinon	61565	Grün
1,4-Bis-(o-sulfo-p-toluidino)-anthrachinon	61570	Grün .

- 30 -

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Acid Blue 80	61585	Blau
Acid Blue 62	62045	Blau
N,N'-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin	69800	Blau
Vat Blue 6; Pigment Blue 64	69825	Blau
Vat Orange 7	71105	orange
Indigo	73000	Blau
Indigo-disulfosaure	73015	Blau
4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigo	73360	Rot
5,5'Dichlor-7,7'-dimethylthioindigo	73385	violett
Quinacridone Violet 19	73900	violett
Pigment Red 122	73915	Rot
Pigment Blue 16	74100	blau
Phthalocyanine	74160	blau
Direct Blue 86	74180	blau
Chlorierte Phthalocyanine	74260	grün
Natural Yellow 6, 19; Natural Red 1	75100	gelb
Bixin, Nor-Bixin	75120	orange
Lycopin	75125	gelb.
trans-alpha-, bet- bzw. gamma-Carotin	75130	orange
Keto- und/oder Hydroxylderivate des Carotins	75135	gelb
Guanin oder Periglanzmittel	75170	weiß
1,7-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)1,6-heptadien-3,5-dion	75300	gelb
Komplexsalz (Na, Al, Ca) der Karminsäure	75470	Rot
Chlorophyll a und b; Kupferverbindungen der Chlorophylle und Chlorophylline	75810	grün
Aluminium	77,000	weiß
Tonerdehydrat	77002	weiß
Wasserhaltige Aluminiumsilikate	77004	weiß
Ultramarin	77007	blau .

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Pigment Red 101 und 102	77015	Rot
Bariumsulfat	77120	weiß
Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer	77163	weiß
Calciumcarbonat	77220	weiß
Calciumsulfat	77231	weiß
Kohlenstoff	77266	schwarz
Pigment Black 9	77267	schwarz
Carbo medicinalis vegetabilis	77268	schwarz
	:1	
Chromoxid	77288	grün
Chromoxid, wasserhaltig	77278	grün
Pigment Blue 28, Pigment Green 14	77346	grün
Pigment Metal 2	77400	braun
Gold	77480	braun
Eisenoxide und -hydoxide	77489	orange
Eisenoxid	77491	rot
Eisenoxidhydrat	77492	gelb
Eisenoxid	77499	schwar
Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-	77510	blau
hexacyahoferrat		
Pigment White 18	7771	3 weiß
Mangananimoniumdiphosphat	7774	2 violett
Manganphosphat, Mn₃(PO₄)₂ · 7 H₂O	7774	5 rot
Silber	7782	0 weiß
Titandioxid und seine Gemische mit Glimmer	7789	1 weiß
Zinkoxid	7794	7 weiß
6,7-Dimethyl-9-(1'-D-ribityl)-isoalloxazin, Lactoflavin		gelb
Zuckerkulör		braun
Capsanthin, Capsorubin	1	orange

15

20

25

30

102/242 + 103/128 Ho

- 32 -

Chemische	oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Betanin			rot
Benzopyryliu	msalzem, Anthocyane		rot
Aluminium-,	Zink-, Magnesium- und Calciumstearat		weiß
Bromthymolb	lau	<u> </u>	blau

Es kann ferner günstig sein, als Farbstoff eine oder mehrerer Substanzen aus der folgenden Gruppe zu wählen:

1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'phenylazo)-2-2,4-Dihydroxyazobenzol, . 2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4hydroxynaphthalin, Ceresrot, sulfosäure, Calciumsalz der 2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfonsäure, 1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2und Bariumsalze der Calcium-1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-Calciumsalz der naphthylcardonsäure, 1-(4-Sulfo-1hydroxynaphthalin-3-carbonsaure, Aluminiumsalz der phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure, Aluminiumsalz 1-(4-Sulfo-1der naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure, 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2naphthol-6,8-disulfonsäure, Aluminiumsalz der 4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-pyrazolon-3-carbonsäure, Aluminium-Zirkoniumsalze von 4,5-Dibromfluorescein, Aluminium- und Zirkoniumsalze 3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-2,4,5,7-Tetrabromfluorescein. von tetrabromfluorescein und sein Aluminiumsalz, Aluminiumsalz von 2,4,5,7-Chinophthalon-disulfosäure, Aluminiumsalz der Tetrajodfluorlescein. Aluminiumsalz der Indigo-disulfosäure, rotes und schwarzes Eisenoxid (CIN: 77 49 (rot) und 77 499 (schwarz)), Eisenoxidhydrat (CIN: 77492), Manganammoniumdiphosphat und Titandioxid.

Ferner vorteilhaft sind öllösliche Naturfarbstoffe, wie z. B. Paprikaextrakt, ß-Carotin oder Cochenille.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind femer Gelcrèmes mit einem Gehalt an Periglanzpigmenten. Bevorzugt sind insbesondere die im folgenden aufgelisteten Arten von Periglanzpigmenten:

- 1. Natürliche Periglanzpigmente, wie z. B.
 - 1. "Fischsilber" (Guanin/Hypoxanthin-Mischkristalle aus Fischschuppen) und

10

102/242 + 103/128 Ho

- 33 -

- 2. "Perimutt" (vermahlene Muschelschalen)
- 2. Monokristalline Periglanzpigmente wie z. B. Bismuthoxychlorid (BiOCI)
- 3. Schicht-Substrat Pigmente: z. B. Glimmer / Metalloxid

Basis für Periglanzpigmente sind beispielsweise pulverförmige Pigmente oder Ricinusöldispersionen von Bismutoxychlorid und/oder Titandioxid sowie Bismutoxychlorid und/oder Titandioxid auf Glimmer. Insbesondere vorteilhaft ist z. B. das unter der CIN 77163 aufgelistete Glanzpigment.

Vorteilhaft sind ferner beispielsweise die folgenden Perlglanzpigmentarten auf Basis von Glimmer/Metalloxid:

Gruppe	Belegung/Schichtdicke	Farbe
Silberweiße	TiO ₂ : 40-60 nm	silber
Periglanzpigmente		
Interferenzpigmente	TiO ₂ : 60-80 nm	Gelb
	TiO ₂ : 80-100 nm	Rot
	TiO ₂ : 100-140 nm	Blau
	TiO ₂ : 120-160 nm	Grün
Farbglanzpigmente	Fe ₂ O ₃	bronze
	Fe ₂ O ₃	kupfer
	Fe ₂ O ₃	Rot
	Fe ₂ O ₃	rotviolett
	Fe ₂ O ₃	rotgrün
	Fe ₂ O ₃	schwarz
Kombinationspigmente	TiO ₂ / Fe ₂ O ₃	Goldtöne
	TiO ₂ / Cr ₂ O ₃	Grün
	TiO ₂ / Berliner Blau	tiefblau .

Besonders bevorzugt sind z. B. die von der Firma Merck unter den Handelsnamen Timiron, Colorona oder Dichrona erhältlichen Perlglanzpigmente.

Die Liste der genannten Perigianzpigmente soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhafte

20

15

10

15

20

25

30

35

102/242 + 103/128 Ho

- 34 -

Perigianzpigmente sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen erhältlich. Beispielsweise lassen sich auch andere Substrate außer Glimmer mit weiteren Metalloxiden beschichten, wie z. B. Silica und dergleichen mehr. Vorteilhaft sind z. B. mit TiO₂ und Fe₂O₃ beschichtete SiO₂-Partikel ("Ronaspheren"), die von der Firma Merck vertrieben werden und sich besonders für die optische Reduktion feiner Fältchen eignen.

Es kann darüber hinaus von Vorteil sein, gänzlich auf ein Substrat wie Glimmer zu verzichten. Besonders bevorzugt sind Perlglanzpigmente, welche unter der Verwendung von SiO₂ hergestellt werden. Solche Pigmente, die auch zusätzlich gonichromatische Effekte haben können, sind z. B. unter dem Handelsnamen Sicopearl Fantastico bei der Firma BASF erhältlich.

Weiterhin vorteilhaft können Pigmente der Firma Engelhard / Mearl auf Basis von Calcium Natrium Borosilikat, die mit Titandioxid beschichtet sind, eingesetzt werden. Diese sind unter dem Namen Reflecks erhältlich. Sie weisen durch ihre Partikelgröße von 40-80 µm zusätzlich zu der Farbe einen Glitzereffekt auf.

Besonders vorteilhaft sind ferner auch Effektpigmente, welche unter der Handelsbezeichnung Metasomes Standard / Glitter in verschiedenen Farben (yellew, red, green, blue) von der Firma Flora Tech erhältlich sind. Die Glitterpatikel liegen hierbei in Gemischen mit verschiedenen Hilfs- und Farbstoffen (wie beispielsweise den Farbstoffen mit den Colour Index (CI) Nummern 19140, 77007, 77289, 77491) vor.

Die Farbstoffe und Pigmente können sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen sowie gegenseitig miteinander beschichtet sein, wobei durch unterschiedliche Beschichtungsdicken im allgemeinen verschiedene Farbeffekte nervorgerufen werden. Die Gesamtmenge der Farbstoffe und farbgebenden Pigmente wird vorteilhaft aus dem Bereich von z. B. 0,1 Gew.% bis 30 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.%, insbesondere von 1,0 bis 10 Gew.% gewählt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

BEST AVAILABLE COPY

.5

10

15

20

25

30

35

102/242 + 103/128 Ho

- 35 -

Alle Verbindungen oder Komponenten, die in den Zubereitungen verwendet werden können, sind entweder bekannt und käuflich erwerbbar oder können nach bekannten Verfahren synthetisiert werden.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können darüber hinaus weitere übliche hautschonende oder hautpflegende Wirkstoffe enthalten. Dies können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Wirkstoffe sein.

Die kosmetische Formulierung der vorliegenden Erfindung kann als flüssige, cremige, milchige oder gelartige Badezusätze vorliegen, die als Flüssigkeit dem Badewasser beigegeben werden, oder in Badekapseln die vorzugsweise aus Gelatine bestehen, die sich im Badewasser auflösen und die kosmetische Formulierung der vorliegenden Erfindung freigeben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine kosmetische Formulierung enthaltend mindestens eine Selbstbräunungssubstanz, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Formulierung um flüssige, cremige, milchige und/oder gelartige Badezusätze, Badetabletten, Badesalze und/oder Badekapseln handelt.

Eine mögliche Zusammensetzung der flüssigen Formulierung enthält bis zu 75 % Tensiden (anionisch, kationisch, nichtionisch oder amphoter), bis zu 10 % Viskositätsmittel wie Fettalkohole, bis zu 5 % Kämmbarkeits- und Konditioniermittel, bis zu 5 % weitere Inhaltsstoffe wie Rückfetter, Verdickungsmittel, Trübungsmittel oder Pigmente, bis zu 5 % Parfümöle, bis zu 1 % Konservierungsmittel, bis zu 0,5% Sequestrierungsmittel, bis zu 1 % Farbstoffe, 0,1 – 1% DHA, UV-Filter, 0,1 - 20 % Propylenglycol und/oder Glycerin und 0,1 und 10 % fettige Träger und wird mit Wasser zu 100 % aufgefüllt.

Die kosmetische Formulierung der vorliegenden Erfindung kann auch in Badezusätzen wie Badetabletten oder Badesalzen enthalten sein. Eine mögliche Zusammensetzung der festen Formulierung enthält bis zu 90 % Natriumsalze (z. B. Natriumcarbonat, -bicarbonat, -sesquicarbonat, -

10

15

20

25

30

102/242 + 103/128 Ho

- 36 -

chlorid, -thiosulfat, -borat, -phosphat oder —citrat), bis zu 40 % organische Säuren (z.B. Weinsäure, Zitronensäure) für sprudelnde Präparate, bis zu 5 % Parfümöle (etherische Öle), bis zu 5 % Hautpflegestoffe, bis zu 5 % pflanzliche Öle, bis zu 5 % Füllstoffe und für Tabletten Zerfallshilfen (z.B. Dextrin, Silica, Cellulose, Gum), bis zu 5 % Bindemittel, bis zu 2 % Tenside, bis zu 1 % Farbstoffe, 0,1 – 1% DHA, UV-Filter, 0,1 - 20 % Propylenglycol und/oder Glycerin und 0,1 und 10 % fettige Träger.

Weiter ist es bevorzugt, wenn die Selbstbräuner-Formulierungen feuchtespendende Substanzen, wie beispielsweise Erythrulose oder die oben genannten Ectoine enthalten.

Insbesondere bei der Anwendung als Bad kann es weiter bevorzugt sein, wenn auf Körperteile, die nicht oder nur wenig gebräunt werden sollen, eine wasserabweisende Zubereitung aufgetragen wird. Derartige Zubereitungen können auf Basis von Sillconen, Paraffinen, verschiedenen organischen Polymeren, Petroleum oder Fettsäuresalzen, wie Stearaten hergestellt werden. Sie verhindern oder reduzieren während des Bades den Kontakt der behandelten Haut mit dem Selbstbräuner und so die erreichte Bräunung. Insbesondere in Körperbereichen mit verdickter Homhaut kann eine solche Vorbehandlung angeraten sein, um eine zu intensive Verfärbung dieser Partien zu verhindern.

Insbesondere für die Badeanwendung kann es auch vorteilhaft sein, wenn neben der Selbstbräuner-Zubereitung auch Aminosäuren, Oligoaminosäuren oder Proteine zugegeben werden, die in-situ mit dem Selbstbräuner reagieren. Bevorzugt zuzusetzende Verbindungen sind dabei insbesondere Lysin, Glycin, Methionin und Methionin Sulfoxid. Eine vorteilhafte Dosierungsform ist dabei eine Zwei-Schicht-Tablette, deren eine Schicht den Selbstbräuner und deren andere Schicht die Aminosäuren enthält.

102/242 + 103/128 Ho

- 37 -

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutem ohne deren Umfang zu begrenzen.

. 102/242 + 103/128 Ho

- 38 -

Beispiel

Schaumbad

Inhaltsstoff	[%]
Dihydroxyaceton	0,1-1
Tensid	10-20
Phospholipide	5
Konservierungsmittel	q.s.
Farbmittel	q.s.
Parfumöl ·	q.s.
Wasser	ad 100

Herstellung:

Die Inhaltsstoffe werden vermischt.

" 102/242 + 103/128 Ho

- 39 -

Formulierung zum Einnebeln in Wirkstoffduschen

Inhaltsstoff	[%]
Dihydroxyaceton	5
Propylenglycol	10
Phospholipide	. 5
Konservierungsmittel	q.s.
Parfumöl	· q.s.
Wasser .	ad 100

Herstellung:

Die Inhaltsstoffe werden vermischt.

10

15

20

25

30

102/242 + 103/128 Ho

- 40 -

Patentansprüche

- 1. Verwendung mindestens einer Selbstbräunersubstanz oder einer Formulierung enthaltend mindestens eine Selbstbräunersubstanz zur Auftragung auf die menschliche Haut, wobei die Auftragung bei erhöhter Temperatur erfolgt.
- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragung in einem Wannenbad oder Whirlpool erfolgt.
- 3. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragungstemperatur im Bereich zwischen 25 und 60°C, vorzugsweise zwischen 30 und 55°C und insbesondere bevorzugt zwischen 37 und 50°C liegt.
- 4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragung auf die Haut durch Einnebeln, vorzugsweise mittels Dusche oder Sprühpistole erfolgt.
- 5. Verfahren zu Bräunung des menschlichen Körpers, dadurch gekennzeichnet; dass mindestens eine Selbstbräunersubstanz oder eine Formulierung enthaltend mindestens eine Selbstbräunersubstanz in Wasser gelöst wird, die Lösung auf eine gegenüber Raumtemperatur erhöhte Temperatur gebracht wird und die Lösung auf den menschlichen Körper aufgebracht wird.
- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der menschliche Körper, ganz oder teilweise, in die Lösung eingetaucht wird.

10

15

20

25

30

102/242 + 103/128 Ho

-41 -

- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der menschliche K\u00f6rper zur gleichm\u00e4\u00dsigen Br\u00e4unung - vollst\u00e4ndig odser teilweise - gleichm\u00e4\u00dsig mit dem temperierten L\u00f6sung bespr\u00fcht wird.
- 8. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf Körperteile, die nicht oder nur wenig gebräunt werden sollen, eine wasserabweisende Zubereitung aufgetragen wird.
- 9. Kosmetische Formulierung enthaltend mindestens eine Selbstbräunungssubstanz, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung mindestens einen fettigen Träger und mindestens ein hydrophiles Lösungsmittel enthält.
- 10. Kosmetische Formulierung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als fettiger Träger ein oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Ceramiden, Cholesterin, Phospholipiden, Cholesterylsulfat, Cholesterylphosphat, Phospatidylcholin, Lecithin und/oder Leerliposomen enthalten sind.
- 11. Kosmetische Formulierung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung einen oder mehrere UV-Filter enthält.
- 12. Kosmetische Formulierung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung als hydrophiles Lösungsmittel Glycerin und/oder Propylenglykol, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 bis 20 Gew.-% enthält.

10

20

102/242 + 103/128 Ho

- 42 -

- 13. Kosmetische Formulierung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung 0,1 bis 10 Gew.-% fettigen Träger enthält.
- 14. Kosmetische Formulierung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Selbstbräunungssubstanz 1,3-Dihydroxyaceton ist.
- 15. Kosmetische Formulierung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Selbstbräunungssubstanz im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-% liegt.
- 16. Kosmetische Formulierung enthaltend mindestens eine Selbstbräunungssubstanz, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Formulierung um flüssige, cremige, milchige und/oder gelartige Badezusätze, Badetabletten, Badesalze und/oder Badekapseln handelt.

102/242 + 103/128 Ho

- 43 -

Zusammenfassung

Verwendung von Selbstbräunersubstanzen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung von Selbstbräunersubstanzen zur Auftragung auf die menschliche Haut, wobei die Auftragung bei erhöhter Temperatur erfolgt, entsprechende Verfahren zur Auftragung auf die menschliche Haut und eine kosmetische Formulierung, die sich zu dem genannten Zweck eignet.

10

5

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
GRAY SCALE DOCUMENTS
☑ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.